

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

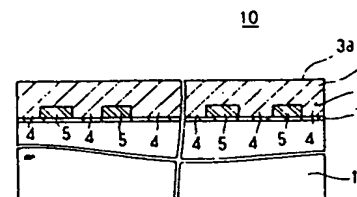
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PHOTOMASK BLANK AND ITS MANUFACTURE AND PHOTOMASK AND ITS MANUFACTURE

- (11) 4-204736 (A) (43) 27.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-336521 (22) 30.11.1990
 (71) HOYA CORP (72) NORIMICHI YASUNAKA
 (51) Int. Cl.⁵ G03F1/08, H01L21/027

PURPOSE: To restrain drop of phase shift effect and to obtain high resolution by applying flattening treatment to the upper surface of a phase shift film.

CONSTITUTION: The phase shift film 3 is made of silicon oxide and the upper surface 3a of this film 3 is subjected to the flattening treatment and regulated to a maximum waviness W_{cm} of $\leq 0.05\mu\text{m}$ in a standard length $2\mu\text{m}$, that is, in the standard length of $2\mu\text{m}$ on the upper surface of 3a of the film 3 the maximum difference between the peak and the valley of the surface waviness is set to $\leq 5\mu\text{m}$, thus permitting the face conditions of the upper surface of the transparent substrate 1 roughened by forming the light-shielding pattern to be restrained from being reflected by the upper surface of the phase shift film 3 and drop of the phase shift effect to be restrained and high resolution to be obtained.



(54) MASK AND PROJECTION EXPOSURE DEVICE AND PATTERN FORMING METHOD

- (11) 4-204737 (A) (43) 27.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-337084 (22) 30.11.1990
 (71) HITACHI LTD (72) HIROSHI FUKUDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ G03F1/08, G03F7/20, H01L21/027

PURPOSE: To obtain sufficient resolution and the depth of a focus in the case of a solid element pattern by using a phase shift mask and a multiple image-forming exposure method, and forming plural images of mask patterns at different positions in the optical axis direction.

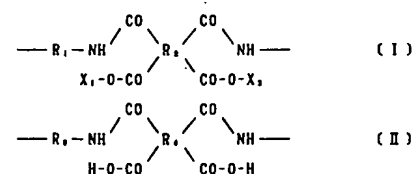
CONSTITUTION: The phase shift masks are used and the multiple image-forming exposure method is operated especially, under highly coherent illumination, and the distance between the same phase patterns opposite to each other across a light-shielding part is set to a prescribed distance or more in accordance with a space coherency and whether the multiple image-forming exposure method is applied or not. The illumination light to be used has high coherency in the repeated directions of the repeated patterns and comparatively low coherency in the directions perpendicular to the above directions. The form of an effective light source in the face of a secondary light source of a reduction projection exposure device is set to a small one in the repeated directions of the repeated patterns and to a large one in the direction perpendicular to the above directions, thus permitting sufficient resolution and the sufficient depth of the focus to be obtained.

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

- (11) 4-204738 (A) (43) 27.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-337280 (22) 30.11.1990
 (71) NISSAN CHEM IND LTD (72) MASATO MISHINA(3)
 (51) Int. Cl.⁵ G03F7/039, C08L79/08, G03F7/022, G03F7/027, G03F7/037, G03F7/40, H01L21/027

PURPOSE: To obtain a fine relief pattern by forming a polyimide resin precursor made of a specified copolymer and incorporating an orthoquinonediazido-compound.

CONSTITUTION: The polyimide resin precursor is made of the copolymer of the repeating units represented by formulae I and II in a ratio of a to b (molar percentage) as follows; $20 \leq a \leq 100$, $80 \geq b \geq 0$, and its reduction viscosity of 0.05-3.0 dl/g (a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-pyrrolidone at 30°C), and 1-100 pts.wt. of the orthoquinonediazido-compound is contained in 100 pts.wt. of the precursor. In formulae I and II, each of R_1 and R_2 is a divalent group for forming diamine; each of R_3 and R_4 is a tetravalent group for forming a tetracarboxylic acid or its derivative; and each of X_1 and X_2 is 1-8 C alkyl, thus permitting etching in an aqueous solution of alkali to be facilitated and a fine relief pattern to be obtained.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-204738

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 F 7/039
C 08 L 79/08

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H
8830-4J
7352-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)7月27日

H 01 L 21/30 3 0 1 R※
審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-337280

⑯ 出 願 平2(1990)11月30日

⑰ 発 明 者 三 科 誠 人 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者 湯 川 昌 彦 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者 阿 部 豊 彦 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者 向 富 宜 昭 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑱ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
最終頁に続く

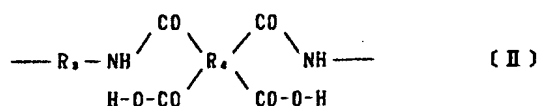
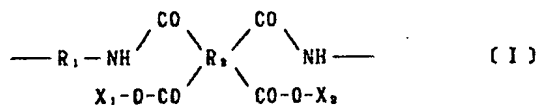
明 細 書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイミド樹脂前駆体が、下記一般式(I)及び一般式(II)で表される繰り返し単位の共重合体より構成され、



(式中R₁、R₂は互いに同一であっても異なってもよい有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、R₃、R₄は互いに同一であっても異なってもよいテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X₁、X₂は互いに同一であっても異なってもよい炭素数1～8のアルキル基である)

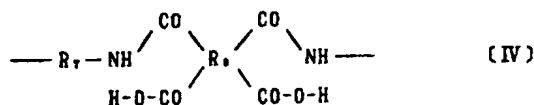
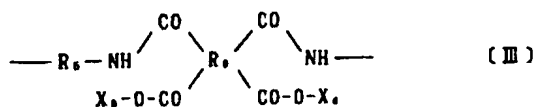
一般式(I)で表される繰り返し単位の構成比aが、20モル%≦a≦100モル%であり、一般式(II)で表される繰り返し単位の構成比bが、80モル%≧b≧0モル%であり、その還元粘度が0.05～3.0dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)であるポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアド化合物1～100重量部を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

(2) 一般式(I)及び一般式(II)中のR₃及びR₄は、芳香環に直接結合しない4個のカルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第1項に記載の感光性樹脂組成物。

(3) 一般式(I)及び一般式(II)中のR₃及びR₄がシクロブタン残基であることを特徴とする請求項第1項に記載の感光性樹脂組成物。

(4) ポリイミド樹脂前駆体が、一般式(III)で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂前駆体、及び一般式(IV)で表される繰り返し単位か

らなるポリイミド樹脂前駆体の混合物より成され、



(式中R₆、R₇は互いに同一であっても異なってもよい有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、R₆、R₇は互いに同一であっても異なってもよいテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X₆、X₆は互いに同一であっても異なってもよい炭素数1～8のアルキル基である)

一般式(III)で表される繰り返し単位の構成比cが、20モル% ≤ c ≤ 100モル%であり、一般式(IV)で表される繰り返し単位の構成比dが、80モル% ≥ d ≥ 20モル%であり、その還元粘度が0.05～3.0 dl/g(温度30℃のN-メチルピロ

リドン中、濃度0.5 g/dl)であるポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアド化合物1～100重量部を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

(5) 一般式(III)及び一般式(IV)中のR₆、R₇は芳香環に直接結合しない4個カルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第4項に記載の感光性樹脂組成物。

(6) 一般式(III)及び一般式(IV)中のR₆、R₇がシクロブタン残基であることを特徴とする請求項第4項に記載の感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電気・電子デバイス、特に半導体装置などに用いるに好適な新規なポジ型感光性樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

ポリイミド樹脂は、機械的強度が高く、優れた電気絶縁性を示す上、耐熱性に優れるという特徴

を有している。特に近年、その優れた電気特性と耐熱性が認められ、最も信頼性の要求される半導体装置への応用も盛んになってきている。

ポリイミド樹脂の半導体装置への使用に関しては、例えばジャンクションコート膜、防湿膜、バッファコート膜、α線遮蔽膜、層間絶縁膜等が公知である(機能材料、1983年7月号、9頁)。

これらの用途に利用する場合、上下の導体層の導通部や外部リード線との接続のため、ポリイミド樹脂膜にスルホール孔など微細加工を施す工程が必要になり、このためには一般にフォトリソトを使用するポリイミド樹脂膜の化学エッチング処理が行なわれている。

しかし、上記工程におけるポリイミド樹脂膜のパターン化には、フォトリソトの塗布や剝離等の工程が含まれるため、工程が全体として非常に煩雑となる。従って工程の簡略化を図るため、直接光で微細加工可能なポリイミド樹脂の開発が望まれていた。

[発明が解決しようとする課題]

ポリイミド樹脂に感光性を付与する方法としては、例えば特開昭54-116216号公報および、特開昭54-116217号公報に記載されている架橋性基を可溶性前駆体に化学的に結合する方法や、特開昭54-145794号公報および、特開昭57-168942号公報に記載されている架橋性単量体を混合する方法等がある。

上記の方法は、露光部が光により架橋不溶化し未露光部のみを現像液で溶解する、いわゆるネガ型である。この方法においては、ポリイミド樹脂前駆体が溶媒可溶性であることを利用し、該前駆体に感光性を付与して光加工を行い、その後加熱処理によりイミド閉環を行うという方法である。

しかし、一般にネガ型の場合には、その現像液により露光部の膨潤が起こり、高解像度の微細加工を行うのが難しいというネガ型固有の欠点がある。

これに対し、ポリイミド樹脂に感光性を付与する他の方法として、米国特許4093461号公報、特開昭63-13032号公報及び特開昭64-60630号公報に

記載されているポリイミド樹脂前駆体、又は有機溶媒可溶性のポリイミド樹脂にオルトキノンジアジド化合物等の感光性物質を混合する方法がある。上記の方法は露光部が光分解により易溶化し、露光部のみを現像液で溶解するいわゆるポジ型である。

特開昭63-13032号公報及び特開昭64-60630号公報に記載の方法は、ポリイミド樹脂自身に感光性はないが、特定の分子構造を有する有機溶媒可溶性のポリイミド樹脂に感光性物質を混合し、露光部の感光性物質が感光してアルカリ可溶性になることを利用して、同時にポリイミド樹脂をアルカリに溶解させるという方法である。

しかし、この方法においてはポリイミド樹脂自身が有機溶媒に可溶性である必要があり、そのためには、用いられるポリイミド樹脂が特定の分子構造を有するものに限定されるという大きな制約があった。

又、米国特許 4093461号公報に記載されている方法は、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミ

ック酸に感光性物質を混合するものである。

ポリアミック酸は有機溶媒に対する溶解性は大きいと、この場合には用いられるポリイミド樹脂自身の分子構造の制約はない。

しかし、ポリアミック酸は現像液であるアルカリに溶解するため、未露光部の溶解を抑制することが難しく、又ポリアミック酸がアルカリにより加水分解を受けやすい等、未露光部のアルカリに対する耐性が充分でなく、パターン形成上大きな問題であった。

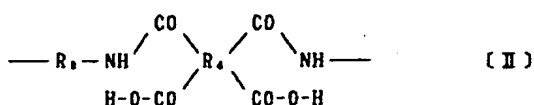
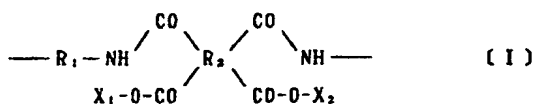
このように、従来よりポリイミド樹脂に感光性を付与しようという試みはなされていたが、いずれも充分なものではなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意努力検討した結果、本発明を見出すに至った。

即ち、本発明は、

(1) ポリイミド樹脂前駆体が、下記一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表される繰り返し単位の共重合体より構成され、



(式中R₁、R₂は互いに同一であっても異なってもよい有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、R₃、R₄は互いに同一であっても異なってもよいテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X₁、X₂は互いに同一であっても異なってもよい炭素数1～8のアルキル基である)

一般式〔I〕で表される繰り返し単位の構成比aが、20モル% ≤ a ≤ 100モル%であり、一般式〔II〕で表される繰り返し単位の構成比bが、80モル% ≥ b ≥ 0モル%であり、その還元粘度が0.05～3.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) であるポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアジ

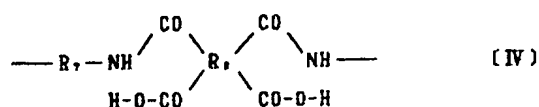
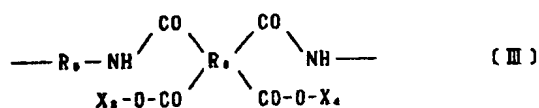
ド化合物1～100重量部を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物

(2) 一般式〔I〕及び一般式〔II〕中のR₂及びR₄は、芳香環に直接結合しない4個のカルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第1項に記載の感光性樹脂組成物

(3) 一般式〔I〕及び一般式〔II〕中のR₂及びR₄がシクロブタン残基であることを特徴とする請求項第1項に記載の感光性樹脂組成物

(4) ポリイミド樹脂前駆体が、一般式〔III〕で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂前駆体、及び一般式〔IV〕で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂前駆体の混合物より構成され、

(以下、余白)



(式中 R_1 、 R_2 は互いに同一であっても異なってもよい有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、 R_3 、 R_4 は互いに同一であっても異なってもよいテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、 X_3 、 X_4 は互いに同一であっても異なってもよい炭素数1～8のアルキル基である)

一般式〔Ⅲ〕で表される繰返し単位の構成比 c が、20モル% $\leq c \leq$ 100モル%であり、一般式〔Ⅳ〕で表される繰返し単位の構成比 d が、80モル% $\geq d \geq$ 0モル%であり、その還元粘度が0.05～3.0dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)であるポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアジ

ド化合物1～100重量部を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物

(5) 一般式〔Ⅲ〕及び一般式〔Ⅳ〕中の R_1 、 R_2 は芳香環に直接結合しない4個カルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第4項に記載の感光性樹脂組成物、及び

(6) 一般式〔Ⅲ〕及び一般式〔Ⅳ〕中の R_3 、 R_4 がシクロブタン残基であることを特徴とする請求項第4項に記載の感光性樹脂組成物に関するものである。

即ち、本発明はポリイミド樹脂前駆体と、オルトキノンジアジド化合物からなるポジ型感光特性を有する組成物に関するものであり、本発明の組成物はアルカリ水溶液によるエッチングが容易であり、所定パターンを有するマスクを用いて露光、現像後、熱処理を施すことにより、微細形状且つ寸法精度の高いレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を得ることができる。

本発明に用いるポリイミド樹脂前駆体は、現像

液であるアルカリに対する親和性の高いポリアミック酸成分と、アルカリに対する親和性の低いポリアミック酸エステル成分を適度の割合で有することが特徴であり、露光後アルカリ現像する際に露光部の溶解性が高く、未露光部の膜べりが少なく、微細形状且つ寸法精度の高いレリーフパターンを容易に得ることができる。

更に、極めて透明性に優れたポリイミド樹脂前駆体を構成成分とし、極めて高感度、高解像度のポジ型感光特性を得ることも可能である。

本発明に使用されるポリイミド樹脂前駆体を得る方法は、特に限定されない。

通常は、有機テトラカルボン酸二無水物と有機ジアミンを反応、重合させることが一般的である。本発明のポリイミド樹脂前駆体の1成分であるポリアミック酸を与えるためには、有機テトラカルボン酸二無水物と有機ジアミンを直接反応させればよい。又ポリアミック酸エステルを得るにはテトラカルボン酸二無水物とアルコールを反応させ、ジカルボン酸ジエステルとした後、塩化チオニ

ル等の塩素化剤を用いてカルボン酸を塩素化し、有機テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとした後、有機ジアミンと反応させればよい。

更に、ポリアミック酸とポリアミック酸エステルの共重合体を得るにはテトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸ジエステルジクロリドと有機ジアミンと反応させればよい。又、あらかじめ重合したポリアミック酸を部分的にエステル化したり、或いはポリアミック酸エステルを部分的に加水分解したりする、いわゆる高分子反応を用いて得ることもできる。

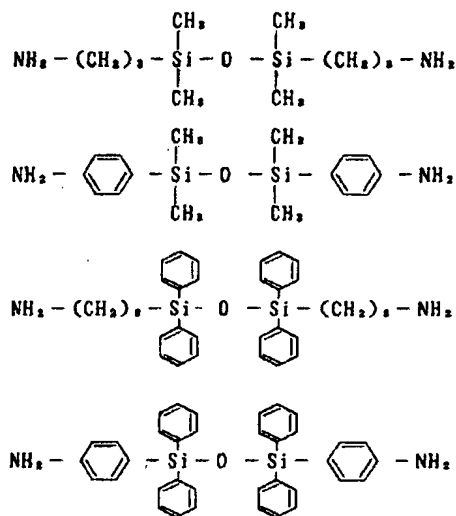
一般式〔Ⅰ〕の R_1 及び一般式〔Ⅱ〕中の R_2 、更に一般式〔Ⅲ〕の R_3 及び一般式〔Ⅳ〕中の R_4 は互いに同一であっても異なってもよく、これらを構成するジアミンは、一般にポリイミド樹脂を合成する際に用いられるジアミンであって、生成するポリイミド樹脂の特性に応じて種々選択することができ、特に限定されない。又、これらは単独であっても複数であっても構わない。

数えてその具体例を挙げれば、P-フェニレンジ

アミン、*m*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミンがあり、

更に、生成するポリアミド樹脂の熱膨張係数を低くするためには、ベンジジン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジメチル-4

,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-*p*-ターフェニル、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン等の多環芳香族ジアミンも挙げられ、更には



等のジアミノシロキサンが挙げられる。

その他目的に応じ、脂環式ジアミン、脂肪族ジ

アミンを使用してもよい。

一般式(I)中のR₂及び一般式(II)中のR₄、更に一般式(III)中のR₄及び一般式(IV)中のR₄は互いに同一であっても異なってもよく、これらを構成するテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、特に限定されない。

又、これらは単独であっても複数であってもよい。

敢えてその具体例を挙げれば、ピロメリット酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物の様な芳香族テトラカルボン酸無水物などを挙げることができる。

又、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒ

ドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ビシクロ(2,2,2)オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物の様な脂環式テトラカルボン酸無水物などを挙げることができる。

又、ブタンテトラカルボン酸二無水物の様な脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げることでもできる。

特に高感度、高解像度のポジ型感光性を得るためには、酸無水物として4個のカルボニル基は芳香環に直結しない酸無水物を用いることが有効である。その具体例としては、上記の脂環式テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

有機テトラカルボン酸ジエステルシクロリドを得る方法は特に限定されないが、通常はテトラカルボン酸二無水物とアルコールを反応させ、ジカルボン酸ジエステルとした後、塩化チオニル等の

塩素化剤を用いてカルボン酸を塩素化する方法が一般的である。この際、上記テトラカルボン酸二無水物と反応させるアルコールは、一般式 (I) 中の X_1 、 X_2 、更に一般式 (III) 中の X_3 及び X_4 を構成するアルコールであって、炭素数1~8の脂肪族系アルコールであれば特に限定されない。

取えてその具体例を挙げれば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール等が挙げられる。

これらテトラカルボン酸二無水物とアルコールを反応させ、ジカルボン酸ジエステルとした後、塩化チオニル等の塩素化剤を用いて、テトラカルボン酸ジエステルクロリドとする方法は、一般的に用いられる酸クロリドを得る方法に準じて行えばよい。

これらテトラカルボン酸ジエステルジクロリド

一般式 (IV) で表されるポリアミック酸構造を有する繰返し単位を適度に有することが重要である。これらのポリアミック酸構造を有する繰返し単位は、ポリアミック酸エステル構造の分子内に共重合の形で含まれていてもよく、又ポリアミック酸エステル構造の分子と、ポリアミック酸構造の分子の混合物の形で含まれていても構わない。

ポリアミック酸構造を有する繰返し単位が分子内に共重合の形で含まれている場合には、一般式 (II) で表されるポリアミック酸構造を有する繰返し単位の構成比 b は80モル% $\geq b \geq 0$ モル%の任意の値を選択できる。又、ポリアミック酸構造を有する繰返し単位が混合物の形で含まれている場合には、一般式 (IV) で表されるポリアミック酸構造を有する繰返し単位の構成比 d は、80モル% $\geq d \geq 0$ モル%の任意の値を選択できる。

通常は $b=0$ 及び/又は $d=0$ でも充分な感光性を示すが、 b 及び/又は d が大きいほどアルカリ親和性は高くなり、露光部の溶解性は高くなる

とジアミンの反応方法は、特に限定されない。

一般には両者を均一に溶解する有機溶媒中での溶液重合、或いは有機溶媒/水系での界面重合等の方法がある。

比較的操作が簡単な溶液重合法の場合には、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒中でテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンを反応させ、この際炭酸ソーダ等を縮合反応によって発生する塩酸の除去剤として用いるのが一般的である。

この際の反応温度は、-20~100℃、好ましくは0~20℃である。

反応終了後、大量の水或いは貧溶媒中に投入し、沈殿回収することによりポリイミド樹脂前駆体を得ることができる。

本発明の感光性樹脂組成物が優れた感光特性を有するためには、得られたポリイミド樹脂前駆体が、現像液であるアルカリに対し適度の親和性を有することが重要である。

この目的のために、一般式 (II) 及び/又は一

又、 b 及び/又は d が大き過ぎると逆に未露光部のアルカリ耐性が低くなる。従って、一般式 (II) で表される繰返し単位の構成比 b 及び/又は一般式 (IV) で表される繰返し単位の構成比 d は、50モル% $\geq b \geq 0$ モル%、50モル% $\geq d \geq 0$ モル%とするのが好ましい。

又、本発明のポリイミド樹脂前駆体の還元粘度(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)は、0.05~3.0dl/g、特に0.1~2.0とするのが好ましい。

還元粘度が0.05以下であると、得られる組成物より形成される膜の機械的強度が低下し、還元粘度が3.0以上であると、得られる組成物の粘度が著しく増加するため、その使用に際し作業性が極端に低下する。

又、本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を構成するオルトキノンジアド化合物としては、分子内にオルトキノンジアド基を含有する化合物であればよく、特に限定されない。

例えば、オルトベンゾキノンジアド化合物、

オルトナフトキノンジアジド化合物、オルトキノリンキノンジアジド化合物などが挙げられ、これらは、いわゆるフェノールノボラック系ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるもので、中でもオルトナフトキノンジアジド化合物を用いるのが一般的である。上記オルトキノンジアジド化合物は、通常、オルトキノンジアジドスルホン酸エステルとして用いられる。

これらのオルトキノンジアジドスルホン酸エステルは、通常オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドと、フェノール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。

上記オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドを構成するオルトキノンジアジドスルホン酸成分としては、例えば、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸などを挙げることができる。

又、上記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2'

,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどを挙げることができる。

通常、これら化合物のフェノール性水酸基の一部或いは全部を、上記オルトキノンジアジドスルホン酸基で置換、反応した2置換体、3置換体、4置換体を単独、或いはそれらの混合物として用いるのが一般的である。

上記オルトキノンジアジド化合物の配合量は、上記有機溶媒可溶性ポリイミド100重量部に対して1~100重量部である。配合量が1重量部より少ないと、得られる組成物の露光時の感度が低くなり、パターン形成ができない。

又、100重量部より多いと、得られる組成物より形成される膜の機械的性質、電気的特性などが低下する。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、電気・電子デバイスなどに用いられる場合、有機溶媒に溶

解された溶液として用いられる。

この有機溶媒は、ポリイミド樹脂前駆体及びオルトキノンジアジド化合物を均一に溶解するものであれば、特に限定されない。

その具体例としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 α -クレゾール、 γ -ブチラクトンなどが挙げられる。

その他、目的に応じ本組成物の溶解性を阻害しない限りは、他の有機溶媒を混合して使用してもよい。

ポリイミド樹脂前駆体及びオルトキノンジアジド化合物を溶解せざる方法は、特に限定されない。ポリイミド樹脂前駆体を反応、重合した溶液にオルトキノンジアジド化合物を溶解させてもよく、貧溶媒を使用して沈殿回収したポリイミド樹脂前駆体を、前記オルトキノンジアジド化合物と共に、前記有機溶媒に溶解させてもよい。

上記のポジ型感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液

の濃度は、ポリイミド樹脂前駆体及びオルトキノンジアジド化合物が有機溶媒に均一に溶解している限りは、特に限定されない。加工面の容易さから、1~50重量%の範囲が一般的である。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ガラス板あるいはシリコンウェハー上に回転塗布した後、50~80℃で予備乾燥して膜を形成することができる。

この際、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのシラン系のカップリング剤を処理した基板を用いることにより、更に優れた接着性を得ることができる。

上述の膜上に所定のパターンを有するマスクを装着し、光を照射し次いでアルカリ現像液で現像することにより、露光部が洗い出されて端面のシャープなレリーフパターンが得られる。この際使用される現像液はアルカリ水溶液であり、苛性カリ、苛性ソーダなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、コ

リンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液を例として挙げることができる。

本組成物は露光部の溶解性が高く、上記現象は室温で容易に行うことができる。

更に、得られたレリーフパターンを有する基板に熱処理を施すことによりポリイミド樹脂前駆体をポリイミドに転化させることができる。この際の熱処理温度は、200～400℃、更に好ましくは250～350℃である。

かくして耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れ、良好なレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を得ることができる。

〔発明の効果〕

本発明はアルカリ水溶液によるエッチングが容易で、露光、現像後、熱処理を施すことにより、微細なレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を容易に得ることができるポジ型感光特性を有する樹脂組成物に関するものである。

酸をろ別乾燥して黄色粉末8.06gを得た。得られたポリアミク酸エステルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl NMP溶液、30℃)は0.24dl/gであった。この樹脂粉末8gをNMP 17gに再溶解し虚成分15重量%の溶液を調製した。

製造例-2

DDE 6.01gとシクロブタンテトラカルボン酸ジメチルエステルジクロリド8.91gをNMP 185gに溶解し、炭酸ナトリウム7.5gを添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1.5ℓの水中に投入し、沈殿をろ過乾燥して白色粉末12.59gを得た。

得られたポリアミク酸エステルの還元粘度 η_{sp}/c は0.27dl/gであった。

この樹脂粉末 3gをNMP 17gに再溶解し固成分15重量%の溶液を調製した。

製造例-3

DDE 4.00g、ピロメリット酸二無水物4.28gをNMP 47gに溶解し、室温で8時間反応させた。得られたポリアミク酸の還元粘度

本発明に用いるポリイミド樹脂前駆体は、ポリイミド樹脂の分子構造を特定のものに制約する必要はなく、現像液に対する耐性も高い。

又、ポリアミク酸構造を有する繰り返し単位を適度に含有することにより、アルカリ現像性を調節することもでき、更に極めて透明性に優れたポリイミド前駆体を構成成分とし、極めて高感度、高解像度のポジ型感光特性を得ることが可能である。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

製造例-1

4,4'-ジアミノフェニルエーテル(以下、DDEと略記する)4.00gとピロメリット酸ジメチルエステルジクロリド6.88gをN-メチルピロリドン(以下NMPと略記する)95gに溶解し、炭酸ナトリウム8.6g添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1ℓの水中に投入し、沈

η_{sp}/c は0.37dl/gであった。

製造例-4

DDE 4.0g、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3.80gをNMP 44gに溶解し、室温で6時間反応させた。得られたポリアミク酸の還元粘度 η_{sp}/c は0.44dl/gであった。

製造例-5

DDE 4.00g、ピロメリット酸ジメチルエステルジクロリド 5.74g及びピロメリット酸二無水物0.44gをNMP 91gに溶解し、炭酸ナトリウム7.7gを添加して室温で6時間反応させた。反応終了後、この溶液を1ℓの水中に投入し、沈殿をろ別乾燥して黄色粉末7.81gを得た。得られたポリアミク酸エステルの還元粘度 η_{sp}/c は0.28dl/gであった。

この樹脂粉末8gをNMP 17gに再溶解し、固成分15重量%の溶液を調製した。

実施例-1

製造例1で得られたポリアミク酸エステル溶液18gと製造例-3で得られたポリアミク酸

溶液 2 g を混合し、固形分 15 重量% のポリアミク酸エステル、ポリアミク酸混合溶液を調製した。この溶液に 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸の 3 モル置換化合物 0.90 g を加え室温で 3 時間攪拌後 1.0 μm のフィルターによりろ過した。

シランカップリング剤として 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 0.1% メタノール溶液をガラス板上に 3000 rpm でスピンコート後、80℃ で 10 分間処理した基板の上に、上記溶液を 2100 rpm でスピンコート後、70℃ の循環乾燥炉で 30 分間乾燥して膜厚 1.1 μm の塗膜を得た。

この塗膜にテストマスクを介して、UVP 社製紫外線照射装置 UVL-21 により紫外線を 5 分間照射した。この露光面での紫外線強度は 350 nm で 1.6 mW/cm² (御オーク製作所製、紫外線照射計 UV-M01 により測定) であった。

露光後、およそ 20℃ の NMD-3 (東京応化

製) に 5 分間浸漬して現像を行い、純水で洗浄してポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は 0.9 μm であった。

この基板を循環乾燥炉で 300℃ で 30 分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れなどは全く見られず、膜厚 0.8 μm の良好なレリーフパターンが得られた。又この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780 cm⁻¹、800 cm⁻¹ にイミド基のピークが確認された。

実施例 2

製造例-2 で得られたポリアミク酸エステル溶液 18 g と製造例-4 で得られたポリアミク酸溶液 2 g を混合し、固形分を 15 重量% のポリアミク酸エステル、ポリアミク酸混合溶液を調製し、実施例-1 と同様のオルトナフトキノジアジド化合物 0.90 g を加えて室温で 3 時間攪拌後 1.0 μm のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例-1 と同様のカップリング処理をしたガラス基板に 2300 rpm でスピンコートし、70℃ の循環乾燥炉で 30 分間乾燥して 1.

2 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外線照射時間を 2 分間、現像時間を 7 分間とした他は実施例-1 と同様に操作し、良好なポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は 1.0 μm であった。

この基板を循環乾燥炉で 300℃ で 30 分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚 0.8 μm の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780cm⁻¹、790cm⁻¹ にイミド基のピークが確認された。

実施例 3

製造例-5 で得られたポリアミク酸エステル溶液 20 g に、実施例-1 と同様のオルトナフトキノジアジド化合物 0.90 g を加えて室温で 3 時間攪拌後 1.0 μm のフィルターによりろ過した。

この溶液を実施例-1 と同様のカップリング処理をしたガラス基板に 2300 rpm でスピンコートし、70℃ の循環乾燥炉で 30 分間乾燥して 1.1 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射

時間を 5 分間、現像時間を 5 分間とした他は実施例-1 と同様に操作し、良好なポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は 1.0 μm であった。

この基板を循環乾燥炉で 300℃ で 30 分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚 0.9 μm の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780cm⁻¹、800cm⁻¹ にイミド基のピークが確認された。

実施例 4

製造例-1 で得られたポリアミク酸エステル溶液 20 g に実施例-1 と同様のオルトナフトキノジアジド化合物 0.90 g を加えて室温で 3 時間攪拌後 1.0 μm のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例-1 と同様のシランカップリング処理をしたガラス基板に 2000 rpm でスピンコートし、70℃ の循環乾燥炉で 30 分間乾燥して 1.0 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を 5 分間、現像時間を 6 分間とした他は実施例-1 と同様に操作し、良好なポジ型の

レリーフを得た。尚、現像後の膜厚は $0.9\mu\text{m}$ であった。この基板を循環乾燥炉で 300°C で30分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚 $0.8\mu\text{m}$ の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1780cm^{-1} 、 800cm^{-1} にイミド基のピークが確認された。

比較例 1

製造例-3で得られたポリアミック酸溶液20gに、実施例-1と同様のオルトナフトキノンジアジド化合物0.90gを加えて室温で3時間攪拌後 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に 2800rpm でスピコートし、 70°C の循環乾燥炉で30分間乾燥して $1.0\mu\text{m}$ 厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を5分間とし、実施例-1と同様の操作を行ったが、現像時間4分後から塗膜全体が溶解し始め、良好なポジ型のレリーフは得られなかった。

尚、現像後塗膜は膨潤が激しく、膜厚は測定で

きなかった。

比較例 2

製造例-6で得られたポリアミック酸溶液20gに、実施例-1と同様のオルトナフトキノンジアジド化合物0.90gを加えて室温で3時間攪拌後 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例-1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に 3500rpm でスピコートし、 70°C の循環乾燥炉で30分間乾燥して $1.2\mu\text{m}$ 厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を2分間とし、実施例1と同様の操作を行ったが、現像時間5分後から塗膜全体が溶解し始め、良好なポジ型のレリーフは得られなかった。

尚、現像後塗膜は膨潤が激しく、膜厚は測定できなかった。

特許出願人 日産化学工業株式会社

第1頁の続き

⑥Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
G 03 F 7/022		7124-2H
7/027	5 1 4	9019-2H
7/037	5 0 1	9019-2H
7/40	5 0 1	7124-2H
H 01 L 21/027		